

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 8 日
Date of Application:

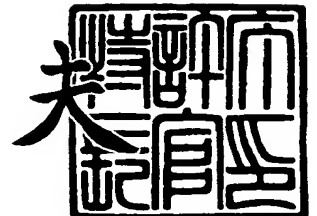
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 3 2 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 3 2 8 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 5 0 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04857

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/706

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 服部 康志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 脇 幸吉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁性粒子塗布物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の面に磁性層を有する第 1 の支持体と、一方の面に磁性層を有する第 2 の支持体とが、前記磁性層を有さない他方の面を対向させて貼り合わされており、前記磁性層が CuAu 型または Cu_3Au 型強磁性規則合金相を有する磁性粒子を含有することを特徴とする磁性粒子塗布物。

【請求項 2】 前記第 1 の支持体および第 2 の支持体が、アニール処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の磁性粒子塗布物。

【請求項 3】 前記磁性粒子の粒径が、 10 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の磁性粒子塗布物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は磁気記録媒体等に用いることが可能な磁性粒子塗布物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

磁気記録媒体の磁性層に含有される磁性粒子のサイズを小さくすることは、磁気記録密度を高くする上で必要である。例えば、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスクなどとして広く用いられている磁気記録媒体では、強磁性体の質量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。

磁気記録密度向上に有望な磁性粒子の素材としては、 CuAu 型あるいは Cu_3Au 型強磁性規則合金がある。前記強磁性規則合金は規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、磁性粒子のサイズを小さくしても強磁性を示すことが知られている。

【0 0 0 3】

強磁性を示す磁性粒子は液相法や気相法などにより作製されるが、特に、液相法で作製された直後の磁性粒子は、不規則相で面心立方晶の構造を有している。

面心立方晶は通常、軟磁性あるいは常磁性を示す。軟磁性あるいは常磁性では磁気記録媒体用には適していない。磁気記録媒体に必要な 95.5 kA/m (1200 Oe) 以上の保磁力を有する強磁性規則合金を得るには、不規則相から規則相へ変態する変態温度以上でアニール処理を施す必要があった（例えば、特許文献 1～7 参照）。

【0004】

磁気記録媒体の両面に CuAu 型、Cu₃Au 型の磁性層を形成する方法としては、一般的にスピンコートが使用されている。スピンコートでは、一方の面を乾燥した後でなければ、反対側の面を塗布することができない。そこで、一方の面と他方の面とを順次別々に形成する方法が用いられる。すなわち、まず、支持体の一方の面に磁性層となる材料を塗布した後、アニール処理を施して磁性層を形成する。次に、他方の面に磁性層となる材料を塗布した後、アニール処理を施して磁性層を形成する。このように、別々にアニール処理を施して磁性層を形成した場合、これらの磁性層で磁気特性が大きく異なってしまうことがある。磁気特性が大きく異なると、それぞれの面に対応させるべく、異なるメディアヘッド系が必要となり、実用上および工業上好ましくない。

【0005】

また、一方の面の磁性層となる材料を塗布した後、他方の面に磁性層となる材料を塗布して、両面同時にアニール処理する方法では、他方の面に磁性層となる材料を塗布する際に、最初に塗布した面に傷をつけるなどの問題があった。特に支持体が有機物からなり、スピンコーターを用いて塗布する場合、支持体をターンテーブルで保持する必要がある、上記傷の問題が顕著となる。

【0006】

【特許文献 1】

米国特許第 5456986 号明細書

【特許文献 2】

米国特許第 6262129 号明細書

【特許文献 3】

米国特許第 6302940 号明細書

【特許文献4】

米国特許第6162532号明細書

【特許文献5】

特開2001-93130号公報

【特許文献6】

特開2001-256631号公報

【特許文献7】

特開2002-157727号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

以上から、本発明は、両面に形成された磁性層のそれぞれの磁気特性（保磁力）が略同一で良好な磁気特性を示す磁性粒子塗布物を提供することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者は、以下に示す本発明により上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、一方の面に磁性層を有する第1の支持体と、一方の面に磁性層を有する第2の支持体とが、前記磁性層を有さない他方の面を対向させて貼り合わされており、前記磁性層がCuAu型またはCu₃Au型強磁性規則合金相を有する磁性粒子を含有することを特徴とする磁性粒子塗布物である。

前記第1の支持体および第2の支持体は、実質的に同一条件でアニール処理されていることが好ましい。また、前記磁性粒子の粒径は、10nm以下であることが好ましい。

【0009】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の磁性粒子塗布物について説明し、さらにその製造方法および当該磁性粒子塗布物を用いた磁気記録媒体について説明する。

【0010】

〔磁性粒子塗布物〕

本発明の磁性粒子塗布物は、図 1 に例示されるように、一方の面に磁性層 10 a を有する第 1 の支持体 10 と、一方の面に磁性層 12 a を有する第 2 の支持体 12 とが、磁性層 10 a および 12 a を有さないそれぞれの他方の面を対向させて貼り合わされた構成となっている。

【0011】

上記のように、予め磁性層が形成された支持体を貼り合わせた構成とすることで、両面の磁気特性が略同一となる。ここで、「磁気特性が略同一」とは、第 1 の支持体に形成された磁性層の保磁力 A と、第 2 の支持体に形成された磁性層の保磁力 B とが、 $0.8 \leq A/B \leq 1.2$ となっている状態をいい、好ましくは $0.9 \leq A/B \leq 1.1$ となっている状態をいう。上記のように磁気特性が略同一となることで、実用的および工業的に適した磁性粒子塗布物（磁気記録媒体）とすることができる。

【0012】

磁気特性が大きくなるのは、主に、アニール処理後である。従って、磁性層を形成する際のアニール処理は、貼り合わせる支持体（1）および（2）を、実質的に同一条件（好ましくは、同時に）で施すことが好ましい。

なお、当該アニール処理については、後述する。

【0013】

それぞれの磁性層 10 a および 12 a には、CuAu 型または Cu₃Au 型強磁性規則合金相を有する磁性粒子が含有されている。

上記磁性粒子は強磁性を発揮し得るため、これが磁性層に含有されていると良好な磁気特性（保磁力）が得られる。当該磁性粒子は、その保磁力が $95.5 \sim 398 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 5000 \text{ Oe}$) であることが好ましく、磁気記録媒体に適用した場合、記録ヘッドが対応できることを考慮して $95.5 \sim 278.6 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 3500 \text{ Oe}$) であることがより好ましい。

より良好な磁気特性を得るため、磁性層に含有される磁性粒子の粒径は、 10 nm 以下とすることが好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ とすることがより好ましい。

【0014】

磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、十分な電磁変換特性を得るため、 $4\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ とすることが好ましく、 $4 \sim 100\text{ nm}$ とすることがより好ましい。

【0015】

支持体としては、磁気記録媒体に使用される支持体であれば、無機物および有機物のいずれでもよい。

無機物の支持体としては、Al、Al-Mg、Mg-Al-Zn等のMg合金、ガラス、石英、カーボン、シリコン、セラミックス等が用いられる。これらの支持体は耐衝撃性に優れ、また薄型化や高速回転に適した剛性を有する。さらに、有機物の支持体と比較して、熱に強い特徴を有している。

【0016】

有機物の支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類；ポリオレフィン類；セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール；等を用いる事ができる。

【0017】

支持体（1）と支持体（2）との貼り合わせには、後述する接着剤や粘着剤を使用することが好ましい。

また、支持体（1）と支持体（2）の間には、少なくとも1の中間支持体を設けてもよい。これにより、磁気ディスクの剛性を高める事ができ、電磁変換特性を良好にする事ができる。

【0018】

中間支持体としては、有機材料、無機材料等種々のものを適宜選択して使用することができる。

有機材料としては、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアクリレート、ポリスチレン等を使用することが好ましい。

無機材料としては、ガラス、アルミニウム、アルミニウム系合金等を使用する

ことが好ましい。

【0019】

なお、中間支持体を複数設ける場合は、それらが同種の材質であっても、異種の材質であっても構わない。また、中間支持体同士または中間支持体と支持体（1）もしくは（2）との接着にも、後述する接着剤や粘着剤を適用することができる。

中間支持体の厚さ（複数設ける場合は合計の厚さ）は、良好な剛性および電磁変換特性を考慮して、0.05～5mmとすることが好ましく、0.07～2mmとすることがより好ましい。

【0020】

〔磁性粒子塗布物の製造方法〕

本発明の磁性粒子塗布物は、一方の面に磁性層を形成した支持体（1）と、一方の面に磁性層を形成した支持体（2）とを、磁性層を有さない面同士で貼り合わせることで製造される。

以下、本発明の磁性粒子塗布物の製造方法を、磁性粒子の製造方法等も含めて詳細に説明する。

【0021】

（磁性粒子の製造方法）

本発明の磁性粒子塗布物の磁性層に含有される磁性粒子は、合金粒子をアニール処理することで得られる。そこで、まず、合金粒子および磁性粒子の製造方法について説明する。強磁性規則合金相を形成し得る当該合金粒子は、液相法もしくは気相法等により作製する合金粒子作製工程、作製した合金粒子に必要な応じて酸化処理を施す酸化処理工程を経て作製される。そして、酸化処理後に非酸化性雰囲気下でアニール処理を施すアニール処理工程、を経て磁性粒子が製造される。

以下、上記各工程について説明する。

【0022】

－合金粒子作製工程－

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、気相法や液相法により製造す

ることができる。量産性に優れることを考慮すると、液相法が好ましい。液相法としては、従来から知られている種々の方法を適用することができるが、これらに改良を加えた還元法を適用することが好ましく、還元法のなかでも粒径が制御しやすい逆ミセル法が特に好ましい。

【0023】

— 逆ミセル法 —

上記逆ミセル法は、少なくとも、(1) 2種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と、(2) 還元反応後に所定温度で熟成する熟成工程と、を有する。

以下、各工程について説明する。

【0024】

(1) 還元工程：

まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液 (I) を調製する。

【0025】

前記界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型 (例えば、エーロゾル OT (和光純薬製))、4級アンモニウム塩型 (例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、エーテル型 (例えば、ペンタエチレングリコールドデシルエーテル) などが挙げられる。

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20～200 g/リットルであることが好ましい。

【0026】

前記界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテルおよびアルコール等が挙げられる。

アルカンとしては、炭素数7～12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。

エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。

アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。

【0027】

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類；ポリアルコール類； H_2 ； $HCHO$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 BH_4^- 、 $N_2H_5^+$ 、 $H_2PO_3^-$ などを含む化合物；を単独で使用、または2種以上を併用することが好ましい。

水溶液中の還元剤量は、金属塩1モルに対して、3～50モルであることが好ましい。

【0028】

ここで、逆ミセル溶液（I）溶液中の水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）は、20以下となるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈殿が起きやすく、粒子も不揃いとなりやすいといった問題が生じることがある。質量比は、15以下とすることが好ましく、0.5～10とすることがより好ましい。

【0029】

上記とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（II）を調製する。

界面活性剤および非水溶性有機溶媒の条件（使用する物質、濃度等）については、逆ミセル溶液（I）の場合と同様である。

なお、逆ミセル溶液（I）と同種のものまたは異種のものを使用することができる。また、逆ミセル溶液（II）溶液中の水と界面活性剤との質量比も逆ミセル溶液（I）の場合と同様であり、逆ミセル溶液（I）の質量比と同一としてもよく、異なってもよい。

【0030】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得るように、適宜選択することが好ましい。

ここで、当該CuAu型強磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt、CoAuなどが挙げられ、なかでもFePd、FePt、Co

Ptであることが好ましい。

Cu₃Au型強磁性規則合金としては、Ni₃Fe、FePd₃、Fe₃Pt、FePt₃、CoPt₃、Ni₃Pt、CrPt₃、Ni₃Mnが挙げられ、なかでもFePd₃、FePt₃、CoPt₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Ptが好ましい。

【0031】

金属塩の具体例としては、H₂PtCl₆、K₂PtCl₄、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、Na₂PdCl₄、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂、HAuCl₄、Fe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃、Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃、NiSO₄、CoCl₂、Co(OCOCH₃)₂などが挙げられる。

【0032】

金属塩水溶液中の濃度（金属塩濃度として）は、0.1～1000 μmol/mlであることが好ましく、1～100 μmol/mlであることがより好ましい。

【0033】

前記金属塩を適宜選択することで、卑な金属と貴な金属とが合金を形成したCuAu型もしくはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が作製される。

【0034】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、当該変態温度を下げるために、前記2元系合金に、Sb、Pb、Bi、Cu、Ag、Zn、Inなどの第三元素を加えることが好ましい。これらの第三元素は、それぞれの第三元素の前駆体を、前記金属塩溶液に予め添加しておくことが好ましい。添加量としては、2元系合金に対し、1～30 at%であることが好ましく、5～20 at%であることがより好ましい。

【0035】

以上のようにして調製した逆ミセル溶液（I）と（II）とを混合する。混合方法としては、特に限定されるものではないが、還元の一貫性を考慮して、逆ミ

セル溶液 (I) を攪拌しながら、逆ミセル溶液 (II) を添加していった混合することが好ましい。混合終了後、還元反応を進行させることになるが、その際の温度は、 $-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で、一定の温度とすることが好ましい。

還元温度が -5°C 未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、 30°C を超えると、凝集または沈殿が起こりやすく系が不安定となることがある。好ましい還元温度は $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $5 \sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

ここで、前記「一定温度」とは、設定温度を $T (^{\circ}\text{C})$ とした場合、当該 T が $T \pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることをいう。なお、このようにした場合であっても、当該 T の上限および下限は、上記還元温度 ($-5 \sim 30^{\circ}\text{C}$) の範囲にあるものとする。

【0036】

還元反応の時間は、逆ミセル溶液の量等により適宜設定する必要があるが、 $1 \sim 30$ 分とすることが好ましく、 $5 \sim 20$ 分とすることがより好ましい。

【0037】

還元反応は、粒径分布の単分散性に大きな影響を与えるため、できるだけ高速攪拌しながら行うことが好ましい。

好ましい攪拌装置は高剪断力を有する攪拌装置であり、詳しくは、攪拌羽根が基本的にタービン型あるいはパドル型の構造を有し、さらに、その羽根の端もしくは、羽根と接する位置に鋭い刃を付けた構造であり、羽根をモーターで回転させる攪拌装置である。具体的には、ディゾルバー（特殊機化工業製）、オムニミキサー（ヤマト科学製）、ホモジナイザー（SMT製）などの装置が有用である。これらの装置を用いることにより、単分散な合金粒子を安定な分散液として合成することができる。

【0038】

前記逆ミセル溶液 (I) および (II) の少なくともいずれかに、アミノ基またはカルボキシ基を $1 \sim 3$ 個有する少なくとも 1 種の分散剤を、作製しようとする合金粒子 1 モル当たり、 $0.001 \sim 10$ モル添加することが好ましい。

【0039】

かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無い合金粒子を得るこ

とが可能となる。

添加量が、0.001モル未満では、合金粒子の単分散性をより向上させられない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

【0040】

前記分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を1～3個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

構造式としては、 $R-NH_2$ 、 NH_2-R-NH_2 、 $NH_2-R(NH_2)-NH_2$ 、 $R-COOH$ 、 $COOH-R-COOH$ 、 $COOH-R(COOH)-COOH$ 、 $R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R(SO_3H)-SO_3H$ 、 $R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R(SO_2H)-SO_2H$ で表される化合物であり、式中のRは直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

【0041】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い（たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは～20オングストローム（～2nm）である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある）鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に（たとえば、8～22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる）用いられる。オレイン酸は（オリーブ油など）容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様有用な分散剤である。

【0042】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属（-0.2V（vs

、N. H. E) 程度以下の金属) が還元され、極小サイズで単分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属(-0.2V(vs. N. H. E) 程度以上の金属) が卑な金属で還元されて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると思われる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

【0043】

(2) 熟成工程:

還元反応終了後、反応後の溶液を熟成温度まで昇温する。

前記熟成温度は、30～90℃で一定の温度とすることが好ましく、その温度は、前記還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、5～180分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結しなくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は40～80℃および10～150分であり、より好ましい熟成温度および時間は40～70℃および20～120分である。

【0044】

ここで、前記「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義(但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる)であるが、特に、上記熟成温度の範囲(30～90℃)内で、前記還元反応の温度より5℃以上高いことが好ましく、10℃以上高いことがより好ましい。5℃未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

【0045】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。

すなわち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製するこ

とが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成の際の温度の攪拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとすることができる。

【0046】

前記熟成を行った後は、水と1級アルコールとの混合溶液で前記熟成後の溶液を洗浄し、その後、1級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。

上記洗浄および分散は、少なくともそれぞれ1回、好ましくは、それぞれ2回以上行う。

【0047】

洗浄で用いる前記1級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比（水／1級アルコール）は、10／1～2／1の範囲にあることが好ましく、5／1～3／1の範囲にあることがより好ましい。

水の比率が高いと、界面活性剤が除去されにくくなることがあり、逆に1級アルコールの比率が高いと、凝集を起こしてしまうことがある。

【0048】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く強磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。

【0049】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不適當となることがある。一般に、10 nm以下であることが好ましく、3～10 nmで

あることがより好ましい。

【0050】

—還元法—

還元法で既述のCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。

卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

【0051】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

なお、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願2001-269255号の段落18～30等に記載の方法等を適用することができる。

【0052】

酸化還元電位が貴な金属としては、Pt、Pd、Rh等が好ましく用いることができ、H₂PtCl₆・6H₂O、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、RhCl₃・3H₂O、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1～1000μmol/mlが好ましく、0.1～100μmol/mlがより好ましい。

【0053】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、Co、Fe、Ni、Crを好ましく

用いることができ、特に好ましくは、Fe、Coである。このような金属は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OCOC H}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol}/\text{ml}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol}/\text{ml}$ がより好ましい。

【0054】

また、既述の逆ミセル法と同様に2元系合金に、第三元素を加える事で強磁性規則合金への変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

【0055】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、 $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より貴な還元剤を用いて還元した後、 $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元する事が好ましい。

酸化還元電位は系のpHに依存するが、酸化還元電位が $-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より貴な還元剤には、1, 2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、 H_2 、 HCHO が好ましく用いられる。

$-0.2 \text{ V (vs. N. H. E)}$ より卑な還元剤には $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 、 N_2H_5^+ 、 H_2PO_3^- が好ましく用いる事ができる。

なお、卑な金属の原料として、Feカルボニル等の0価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【0056】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好ましい。

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン(PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくは

PVPである。

また、分子量は2万～6万が好ましく、より好ましくは3万～5万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の0.1～10倍であることが好ましく、0.1～5倍がより好ましい。

【0057】

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式： $R-X$ 、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中のRは、直鎖または分岐ハイドロカーボンまたはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常8～22個の炭素原子を含む。また、上記一般式中のXは、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分(X)である「ヘッド基」であり、スルフィネート($-SOOH$)、スルホネート($-SO_2OH$)、ホスフィネート($-POOH$)、ホスホネート($-OPO(OH)_2$)、カルボキシレート、およびチオール of のいずれかであることが好ましい。

【0058】

前記有機安定剤としては、スルホン酸($R-SO_2OH$)、スルフィン酸($R-SOOH$)、ホスフィン酸(R_2POOH)、ホスホン酸($R-OPO(OH)_2$)、カルボン酸($R-COOH$)、チオール($R-SH$)等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

【0059】

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ(トリオルガノホスフィン/酸等)は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたはn-オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

【0060】

反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により80℃～360℃の範囲の温度で行うことが好ましく、80℃～240℃がより好ましい。温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御

されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがある。

【0061】

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、10 nm以下が好ましく、より好ましくは3～10 nmである。

粒子サイズ（粒径）を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は10%未満が好ましく、より好ましくは5%以下である。

【0062】

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化处理することが好ましい。

【0063】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

【0064】

合金粒子作製後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

【0065】

合金粒子等の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒

子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができる F E - T E M に E D A X を付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁氣的性質の評価は V S M を用いて行うことができる。

【0066】

－酸化処理工程－

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、強磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒子とを E X A F S (広範囲 X 線吸収微細構造) 測定することで、推察される。

【0067】

例えば、F e - P t 合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、F e 原子と、P t 原子や F e 原子との結合の存在が確認できる。

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、F e 原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、P t 原子や F e 原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子により F e - P t、F e - F e の結合が切られていることを意味する。これによりアニール時に P t 原子や F e 原子が動きやすくなったと考えられる。

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、F e 原子の周りには P t 原子や F e 原子との結合の存在が確認できる。

【0068】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理温度を高くする必要があることがわかる。しかし、過度に酸化すると F e 等の

酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

【0069】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

このときの酸素分圧は、全圧の10～100%とすることが好ましく、15～50%とすることが好ましい。

また、酸化処理温度は、0～100℃とすることが好ましく、15～80℃とすることが好ましい。

【0070】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

【0071】

以上のようにして作製された合金粒子は、既述のように溶液中に分散した状態で存在する。そして、酸化処理を施した合金粒子は不規則相であり、強磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、後述する熱処理（アニール）を施す必要がある。

【0072】

－アニール処理－

当該アニール処理は支持体上で行うことが好ましい。すなわち、支持体の一方の面に合金粒子含有液を塗布し、アニール処理を施すことが好ましい。また、アニール処理は、貼り合わされる一对の支持体を1の装置内で行うことが好ましい。このようにすることで、実質的に同一条件で同時にアニール処理を施すことが可能となる。その結果、両面の磁気特性をより略同一とすることができる。

【0073】

粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従って、上記の通り、アニール処理は合金粒子の凝集を防ぐ観点から、支持体上で塗布した状態で行うことが好ましい。

また、支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とした磁気記録媒体に供することができる。

【0074】

アニール処理は、示差熱分析(DTA)を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う必要がある。

上記変態温度は、通常500℃程度であるが、第三元素の添加により下がることもある。従って、アニール処理温度は150℃以上とすることが好ましく、150～500℃とすることがより好ましい。

【0075】

支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要な応じて種々の添加剤を添加して、支持体上に塗布すればよい。

このときの合金粒子の含有量は所望の濃度(0.01～0.1mg/ml)とすることが好ましい。

【0076】

支持体に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピンコート等が利用できる。

【0077】

アニール処理を施す際の雰囲気としては、相変態を効率良く進行させ合金の酸化を防ぐため、 H_2 、 N_2 、Ar、He、Ne等の非酸化性雰囲気下とする。

特に、酸化処理により格子上に存在する酸素を脱離させる観点から、メタン、エタン、 H_2 等の還元性雰囲気とすることが好ましい。さらに粒径維持の観点から、還元性雰囲気下の磁場中でアニール処理を行うことが好ましい。なお、 H_2 雰囲気とする場合は防爆の観点から、不活性ガスを混合させることが好ましい。

また、アニール時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下、不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気中で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。このとき、必要に応じて変態温度以下の前記アニール処理後に、合金粒子からなる層上にSi系の樹脂等を塗布し、変態温度以上でアニール処理を行うことが最も好ましい態様である。

【0078】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、強磁性を有する磁性粒子が製造される。当該磁性粒子は、支持体上に存在するため、かかるアニール処理により、支持体上に磁性粒子を含有する層が形成されることになる。

【0079】

(磁性粒子塗布物の製造方法)

このようにして得られた一对の支持体(支持体(1)および(2))は、磁性層が形成されていない面を対向させて接着剤もしくは粘着剤を介して貼り合わされて本発明の磁性粒子塗布物とされる。

【0080】

ここで、支持体(1)および(2)(以下、まとめて「支持体」ということがある)上に合金粒子含有液の塗布し、アニール処理および貼り合わせを行う順序について説明する。上記順序としては、下記①～③のいずれかの順序で行うことが好ましい。

【0081】

①支持体をディスク状に切り出し、合金粒子含有液を一方の面に塗布し、アニール処理を施した後、一对の支持体を貼り合わせる。

②ディスク状に切り出す前の支持体の一方の面に合金粒子含有液を塗布し、アニール処理を施した後、ディスク上に切り出して一对の支持体を貼り合わせる。

③ディスク状に切り出す前の支持体の一方の面に合金粒子含有液を塗布し、アニール処理を施した後、一对の支持体を貼り合わせてディスク状に切り出す。

連続生産の可能性を考慮すると、上記②および③の順序がより好ましい。

【0082】

貼り合わせの方法としては、特に限定されず、（１）紫外線硬化樹脂や熱硬化性樹脂を使用する方法、（２）カチオン系の紫外線硬化樹脂を使用する方法、（３）両面粘着テープを使用する方法、（４）熱溶融型接着剤を使用する方法、（５）２液混合硬化型接着剤を使用する方法、等を適用することができる。

以下、上記方法について説明する。

【 0 0 8 3 】

（１）紫外線硬化樹脂や熱硬化性樹脂を使用する方法：

当該方法は、まず、片面に磁性層を形成したディスク状の一对の支持体のうち、一方の支持体について、磁性層と反対側の面の内周側に液状の接着剤を塗布する。その後、他方の支持体で磁性層が形成されていない方の面を、接着剤を塗布した支持体の接着剤塗布面に載置する。

【 0 0 8 4 】

この状態で、一对の支持体を面内方向に回転させる。遠心力により、接着剤は、支持体の外周側に達するまで、一对の支持体の間に行き渡ることとなる。そして、この接着剤が所定の厚みをもって硬化することにより、支持体が接着されてそれらの間に接着層が形成される。

なお、このとき、回転数及び回転時間を制御することにより、余分な接着剤を振り切るとともに、接着層を所望の厚みとすることができる。

【 0 0 8 5 】

接着剤として紫外線硬化樹脂を用いた場合には、貼り合わせた後に紫外線を発する光源の下に載置することが好ましい。また、接着剤として熱硬化性樹脂を用いた場合には、貼り合わせた後に所定の温度以上のオーブン中に載置することが好ましい。

【 0 0 8 6 】

このように、貼り合わせた後に紫外線を照射したり、オーブン中に入れることにより、紫外線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂が完全に硬化して、一对の支持体が完全に貼り合わされる。

【 0 0 8 7 】

（２）カチオン系の紫外線硬化樹脂を使用する方法：

当該方法は、カチオン系の紫外線硬化樹脂を使用する以外は、上記（１）とほとんど同様にして一对の支持体を貼り合わせるものである。

なお、カチオン系紫外線硬化樹脂の接着剤は、エネルギー線を照射しその後、徐々に硬化するものである。従って、この場合、塗布と同時に貼り合わせる必要はない。

【0088】

（３）両面粘着テープを使用する方法：

当該方法は、両面粘着テープの一方の粘着面に１の支持体を貼着させた後、他方の粘着面に他の支持体を貼り合わせるものである。

粘着剤からなる粘着層には、通常用いられているゴム系、アクリル系、ビニル系、シリコン系等の各種接着剤が使用される。

【0089】

（４）熱溶融型接着剤を使用する方法

当該方法は、熱溶融型接着剤を用いて一对の支持体を貼り合わせるものである。ここで、熱溶融型接着剤とは、ベースポリマー、粘着付与剤、ワックス等を主体として構成されているものをいう。

ベースポリマーは、常温で、粘着性を示すようなものであれば、いかなるものを用いてもよい。例えば、ベースポリマーとしては、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体であるEVA系、ダイマー酸とジアミンとの重縮合によるポリアミド系、テレフタル酸とエチレングリコールとを共重合させてなるポリエステル系、SIS共重合やSBSブロック共重合体をベースとした熱可塑性ゴム系を挙げることができる。

【0090】

また、粘着付与剤としては、ロジン、ロジン誘導体、ピネン系樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂等を挙げることができる。

さらに、ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子量ポリエチレンワックス等を挙げることができる。

なお、熱溶融型接着剤としては、上述した成分以外に、可塑剤や充填剤等の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

【0091】

当該方法について詳細に説明すると、まず、熱溶融型接着剤をスピンコーター等によって、少なくとも一方の支持体（磁性層が形成されない面）上に塗布し、これを半径方向に広げて、熱溶融型接着剤の塗膜を形成する。

次に、熱溶融型接着剤の塗膜上に他の支持体における磁性層の反対側の面を接着させる。このとき、他の支持体には、熱溶融型接着剤の塗膜が形成されていてもいなくてもよい。

このとき、好ましくは、一对の支持体に対して所定の圧力でプレスすることが好ましい。

【0092】

また、本方法では、液体の接着剤を使用しないため、一对の支持体を簡易に貼り合わせることができる。さらに、この方法では、一对の支持体を貼り合わせる際に所定の圧力でプレスすることにより更に良好な表面性を有する磁性粒子塗布物を製造することができる。

【0093】

なお、当該方法には、スピンコーターだけでなく、例えば、ロールコート法を用いて塗布してもよい。

熱溶融型接着剤からなる接着層の厚みは、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0094】

（５）２液混合硬化型接着剤を使用する方法：

２液混合硬化型接着剤とは、主剤と副剤とを主体としてなり、これら主剤と副剤とを混合することにより硬化し始めるような接着剤である。

例えば、２液混合硬化型接着剤としては、エポキシ系接着剤、第２世代アクリル系接着剤（ＳＧＡ）ポリウレタン系接着剤、シリコン系接着剤等を挙げることができる。

なお、この２液混合硬化型接着剤には、主剤及び副剤以外の添加剤として、架橋促進剤や硬化触媒等を添加してもよい。

【0095】

当該方法では、まず、一の支持体における磁性層が形成されていない面に主剤を塗布し、他の支持体における磁性層が形成されていない面に副剤を塗布し、これら支持体における磁性層が形成されていない面同士を対向させるように、一對の支持体を所定の圧力でプレスして接合して磁性粒子塗布物が得られる。

【0096】

この方法では、一方の磁性粒子塗布物の主剤と他方の磁性粒子塗布物の副剤とが混合されたとき、硬化反応が進行し始める。そして、所定の時間が経過して、2液混合硬化型接着剤が完全に硬化することによって、磁性粒子塗布物が製造されることとなる。従って、作業性に優れ、かつ、ポットライフが長いといった利点がある。

なお、この2液混合硬化型接着剤を用いる場合、架橋促進剤や硬化触媒等の添加剤は、主剤および副剤のいずれに含有させてもよい。

【0097】

上記各貼り合わせ方法は、生産性などを考慮して適宜選択することが好ましいが、なかでも、(1)および(2)の紫外線硬化樹脂や熱硬化性樹脂を使用する方法により接着層を形成する方法が、(3)の両面テープを用いる方法等によるよりも膜強度が強くなるため好ましい。

【0098】

〔磁気記録媒体〕

本発明の磁性粒子塗布物は、磁気記録媒体に供されることが好ましい。当該磁気記録媒体としては、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。

当該磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していてもよい。

【0099】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

【0100】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

【0101】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるが、ビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これらの方法を適用することが好ましい。

中でもプラズマインジェクションCVD（PI-CVD）法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

【0102】

このカーボン保護膜は、ビッカース硬度で 1000 kg/mm^2 以上であることが好ましく、 2000 kg/mm^2 以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、 $1520\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれてくるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

【0103】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン

等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

【0104】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、2.5～20 nmとすることが好ましく、5～10 nmとすることがより好ましい。

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッチングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝して表面改質する事が好ましい。

【0105】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下地層や中間層を有していてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

【0106】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

【0107】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) $_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体

$(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n$ またはこれらの共重合体等である。

【0108】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低いことがある。また、5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBLIN、デュポン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

【0109】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

【0110】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

【0111】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

【0112】

以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カッ

トオフ値 0.25 mm において、好ましくは 0.1 ~ 5 nm、より好ましくは 1 ~ 4 nm の範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

【0113】

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0114】

【実施例】

以下、実施例をもとに本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0115】

(FePt 合金粒子の作製)

高純度 N₂ ガス中で下記の操作を行った。

NaBH₄ (和光純薬製) 0.76 g を水 (脱酸素: 0.1 mg / リットル以下) 16 ml に溶解した還元剤水溶液に、エーロゾル OT (和光純薬製) 10.8 g とデカン (和光純薬製) 80 ml とオレイルアミン (東京化成製) 2 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (I) を調製した。

【0116】

三シュウ酸三アンモニウム鉄 (Fe (NH₄)₃ (C₂O₄)₃) (和光純薬製) 0.46 g と塩化白金酸カリウム (K₂PtCl₄) (和光純薬製) 0.38 g とを水 (脱酸素) 12 ml に溶解した金属塩水溶液に、エーロゾル OT 5.4 g とデカン 40 ml とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (II) を調製した。

【0117】

逆ミセル溶液 (I) を 22℃ でオムニミキサー (ヤマト科学製) で高速攪拌しながら、逆ミセル溶液 (II) を瞬時に添加した。10 分後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、50℃ に昇温して 60 分間熟成した。

オレイン酸（和光純薬製）2 m l を添加して、室温まで冷却した。冷却後大気中に取出した。逆ミセルを破壊するために、水 1 0 0 m l とメタノール 1 0 0 m l との混合溶液を添加して水相と油相とに分離した。油相側に合金粒子が分散した状態が得られた。油相側を水 6 0 0 m l とメタノール 2 0 0 m l との混合溶液で 5 回洗浄した。

【0 1 1 8】

その後、メタノールを 1 1 0 0 m l 添加して合金粒子にフロキュレーションを起こさせて沈降させた。上澄み液を除去して、ヘプタン（和光純薬製）2 0 m l を添加して再分散した。

さらに、メタノール 1 0 0 m l 添加による沈降とヘプタン 2 0 m l 分散との沈降分散を 2 回繰り返して、最後にヘプタン 5 m l を添加して、水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）が 2 の F e P t 合金粒子を含有する合金粒子含有液を調製した。

【0 1 1 9】

得られた合金粒子について、収率、組成、体積平均粒径および分布（変動係数）の測定を行ったところ、下記のような結果が得られた。

なお、組成および収率は、I C P 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で測定により求めた。

体積平均粒径および分布は、T E M（透過型電子顕微鏡：日立製作所製 3 0 0 k V）により撮影した粒子を計測して統計処理して求めた。

測定用合金粒子は、調製した合金粒子含有液から合金粒子を捕集し、十分乾燥させ、電気炉で加熱した後のものを使用した。

【0 1 2 0】

組成：P t 4 4 . 5 a t % の F e P t 合金、収率：8 5 %、

平均粒径：4 . 2 n m、変動係数：5 %、

【0 1 2 1】

（酸化処理）

合金粒子が 4 質量% となるように真空脱気を行って、調製した合金粒子含有液を濃縮した。濃縮後、雰囲気常圧にし合金粒子を酸化するため、酸素ガスを合

金粒子含有液中に供給した。酸化処理時に揮発した溶媒は、ヘプタンを加えることで補った。酸化処理後の溶液に、合金粒子含有液 1 ml 当たりオレイルアミン 0.04 ml を添加した。

【0122】

〔実施例 1～9 および比較例 1, 2〕

下記支持体および貼り合わせの順序および方法を使用して、磁性粒子塗布物を作製した。

なお、実施例 1～9 および比較例 1, 2 で適用した貼り合わせの順序および方法は、下記表 1 の通りである。

【0123】

(貼り合わせ順序)

方法 (1) : 外径 2.5 インチ (63.5 mm) で内径 0.8 インチ (20.3 mm) の中心孔を有するディスク状の支持体 (ガラスもしくはポリイミド製、厚さ 0.07 mm) を準備した。当該支持体の一方の面 (第一面) に酸化処理後の液をスピコートで塗布した。塗布量は合金粒子が 0.5 g/m^2 となるようにした。

塗布後、昇温速度を $50^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 H_2 濃度 4 %、 N_2 濃度 96 % の混合ガス雰囲気下の赤外線加熱炉 (450°C) 中で 30 分間加熱し、 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで降温するアニール処理を施し、片面に磁性粒子を含有する磁性層 (厚さ: 50 nm) を有する支持体を作製した。その後、表 1 に示す貼り合わせ方法にて一对の支持体を貼り合わせて磁性粒子塗布物を作製した。

なお、上記アニール処理は、一对の支持体を同一の加熱炉で同時に行った。

【0124】

方法 (2) : 外径 5.5 インチ (139.7 mm) で内径 0.8 インチ (20.3 mm) の穴を有するディスク状の支持体 (ポリイミド製、厚さ 0.07 mm) を準備した。上記方法 (1) と同様にして一对の支持体に合金粒子含有液を塗布し、アニール処理を施し、これらの貼り合わせを行った。その後、外径 2.5 インチで内径 0.8 インチの穴を有するディスク状に打抜いて磁性粒子塗布物を作製した。

なお、上記アニール処理は、一対の支持体を同一の加熱炉で同時に行った。

【0 1 2 5】

方法（3）：1枚の支持体（ガラスもしくはポリイミド製、厚さ0.07mm）の一方の面に磁性層を形成した。その後、他方の面（第二面）に酸化処理後の合金粒子含有液をスピンコートで塗布した。塗布量は合金粒子が 0.5 g/m^2 となるようにした。塗布後、昇温速度を 50°C/min とし、 H_2 濃度4%、 N_2 濃度96%の混合ガス雰囲気下の赤外線加熱炉（ 450°C ）中で30分間加熱し、 50°C/min で室温まで降温するアニール処理を施し、他方の面にも磁性粒子を含有する磁性層（膜厚：50nm）を形成し、1枚の支持体の両面に磁性層を有する磁性粒子塗布物を作製した。

なお、当該磁性粒子塗布物は、アニール時に生じた支持体の変形のため、一部、均一に磁性層を形成することができない領域が生じた。従って、後述する評価には均一に磁性層を形成し得た箇所を用いた。

【0 1 2 6】

（貼り合わせの方法）

（1）「紫外線硬化樹脂」を用いる方法：

一対の支持体の磁性層が形成されていない面にエポキシ系遅効型紫外線硬化樹脂（ソニーケミカル株式会社製、商品名：SK-7000）を塗布した。エポキシ系遅効型紫外線硬化樹脂に対して 300 mJ/cm^2 の紫外線を照射し、その後、一対の支持体の接着剤塗布面が対向するように中間支持体を介して貼り合わせ、圧力 20 gf/cm^2 （ 0.196 Pa ）で約10分間プレスすることにより、一対の支持体を、中間支持体を介して貼り合わせた。

中間支持体なしの場合は、一対の磁性粒子塗布物を直接貼り合わせた。

なお、このときのエポキシ系遅効型紫外線硬化樹脂の粘度は 8000 cps （ $8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）であり、接着層の厚さは $5\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0 1 2 7】

（2）「両面テープ」を用いる方法：

一対の支持体の磁性層が形成されていない面と中間支持体との間に両面粘着シートをそれぞれ配し、圧力 20 gf/cm^2 （ 0.196 Pa ）で約1分間プレ

スすることによりこれら一対の支持体を、中間支持体を介して貼り合わせた。

中間支持体なしの場合は、一対の支持体を直接貼り合わせた。

なお、このときの両面粘着シートの粘着剤としてシリコン系接着剤を使用し、貼り合わせ後の粘着剤からなる層の厚さは $20\ \mu\text{m}$ となるようにした。

【0128】

(3) 「熱溶融型接着剤」を用いる方法：

一対の支持体と中間支持体とを熱溶融型接着剤を介して貼り合わせた。

まず、一対の支持体の磁性層が形成されていない面に熱溶融型接着剤をそれぞれスピンコート法により塗布し、中間支持体と支持体の磁性層が形成されていない面とを対向させ、圧力 $500\ \text{gf}/\text{cm}^2$ ($4.9\ \text{Pa}$) で約3分間プレスすることによりこれら一対の支持体を、中間支持体を介して貼り合わせた。

中間支持体なしの場合は、一対の支持体を直接貼り合わせた。

【0129】

なお、このときの熱溶融型接着剤は、SEPS系ブロック共重合体からなるベースポリマーと、テルペンフェノール系樹脂からなる粘着付与剤と、低分子量ポリプロピレンからなるワックスと、酸化防止剤と、プロセスオイル成分とを主体とするものを用いた。この熱溶融型接着剤は、その軟化点が 80°C であり、 120°C における溶融粘度が $900\ \text{cps}$ ($0.9\ \text{Pa}\cdot\text{s}$) である。

【0130】

(評価)

実施例および比較例で作製した磁性粒子塗布物の両面に形成された磁性層の磁気特性の評価と、磁性層に含有される粒子サイズ（粒径）の測定を行った。なお、一方の面の磁性層の磁気特性を評価する際に、他方の面の影響が出ないように、調べようとする面の磁性層をサンドペーパーで擦り落とし、これを評価用のサンプルとした。結果を表1に示す。

【0131】

磁気特性（保磁力測定）は、支持体の両面に形成された磁性層ごと測定した。

具体的には、東英工業製の $5530\ \text{kA}/\text{m}$ ($70\ \text{kOe}$) の着磁機で着磁した後、東英工業製の VSM と同社製 DATA 処理装置を使用し、印加磁場 126

4 k Å / m (1 6 k O e) の条件でその評価を行った。

【 0 1 3 2 】

粒径は、評価しようとする面から磁性層を掻き落としたものをサンプルと、日本電子製の透過型電子顕微鏡 J E O L 2 0 0 0 F X を用いて、加速電圧を 2 0 0 k V で測定した。

【 0 1 3 3 】

【表 1】

表 1

	貼り合わせ 順序	支持体の種類	貼り合わせ方法	中間支持体	保磁力 (kA/m)		粒径 (nm)	
					第一面	第二面	第一面	第二面
実施例 1	方法 (1)	ガラス	紫外線硬化樹脂	なし	316	317.2	5	5
実施例 2	方法 (1)	ガラス	両面テーパー	なし	315.6	316.8	5	5
実施例 3	方法 (1)	ガラス	熱溶融型接着剤	なし	316.8	317.2	5	5
実施例 4	方法 (1)	ポリイミド	紫外線硬化樹脂	ポリカーボネート	236.2	237.4	5	5
実施例 5	方法 (1)	ポリイミド	両面テーパー	ポリカーボネート	237	238.2	5	5
実施例 6	方法 (1)	ポリイミド	熱溶融型接着剤	ポリカーボネート	236.6	237.8	5	5
実施例 7	方法 (2)	ポリイミド	紫外線硬化樹脂	ポリカーボネート	237	237.4	5	5
実施例 8	方法 (2)	ポリイミド	両面テーパー	ポリカーボネート	237	237	5	5
実施例 9	方法 (2)	ポリイミド	熱溶融型接着剤	ポリカーボネート	237.4	237	5	5
比較例 1	方法 (3)	ガラス	...	なし	395	316	5~15	5
比較例 2	方法 (3)	ポリイミド	...	なし	300.2	237.4	5~15	5

【 0 1 3 4 】

表 1 より、一対の支持体を貼り合わせて作製した実施例 1 ~ 9 の磁性粒子塗布物は、いずれも、両面の磁気特性が略同一であった。また、粒径も 5 nm で凝集

なく良好な磁性層を有していた。

一方、比較例 1 および 2 の磁性粒子塗布物は、磁気特性に大きな差が見られた。また、一方の面（第一面）は、2 度のアニール処理が施されているので、粒子の凝集が起こり、粒径が大きくなった。

【0 1 3 5】

【発明の効果】

以上から、本発明の磁性粒子塗布物は、両面に形成された磁性層のそれぞれの磁気特性（保磁力）が略同一で良好な磁気特性を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の磁性粒子塗布物を例示する断面図である。

【符号の説明】

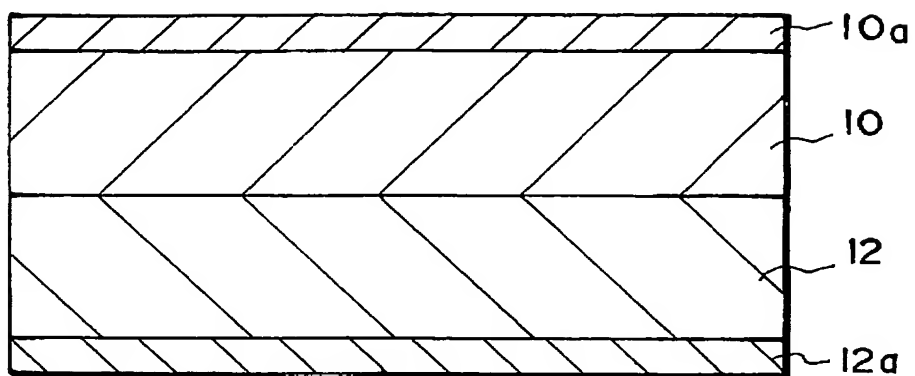
1 0 …支持体（1）

1 2 …支持体（2）

1 0 a, 1 2 a …磁性層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 両面に形成された磁性層のそれぞれの磁気特性（保磁力）が略同一で良好な磁気特性を示す磁性粒子塗布物を提供する。

【解決手段】 一方の面に磁性層 10 a を有する第 1 の支持体 10 と、一方の面に磁性層 12 a を有する第 2 の支持体 12 とが、前記磁性層を有さない他方の面を対向させて貼り合わされており、前記磁性層 10 a, 12 a が CuAu 型または Cu₃Au 型強磁性規則合金相を有する磁性粒子を含有することを特徴とする磁性粒子塗布物である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 3 2 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社